

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3502106 A1

(51) Int. Cl. 4:

C 07 D 493/10

C 07 D 319/06

C 07 D 321/06

DE 3502106 A1

- (21) Aktenzeichen: P 35 02 106.3
(22) Anmeldetag: 23. 1. 85
(43) Offenlegungstag: 24. 7. 86

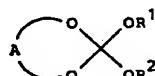
(71) Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Mues, Peter, Dr.; Buysch, Hans-Josef, Dr., 4150 Krefeld, DE

BEST AVAILABLE COPY

(54) Verfahren zur Herstellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureestern sowie neue cyclische Orthokohlensäureester

Cyclische, aliphatische Orthokohlensäureester der Formel



worin

A für $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH_2 & -C & -CH_2 - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH_2 -CH - \end{matrix}$, oder

$\begin{matrix} -CH_2 & -C & -CH_2 - \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \end{matrix}$ steht, wenn

R¹ und R² gemeinsam für $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH_2 & -C & -CH_2 - \end{matrix}$,

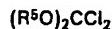
$\begin{matrix} -CH & -CH_2 -CH - \\ R^3 & | & | \\ R^4 & & R^4 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} -CH_2 & -C & -CH_2 - \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \end{matrix}$ stehen,

oder $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH_2 & -C & -CH_2 - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH_2 -CH - \end{matrix}$,

R¹ und R² einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist,

darstellen,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam für $-(CH_2)_m$ mit m = 2, 3, 4, 5 stehen, werden hergestellt durch Umsetzung von Dichlormethandervaten der Formel



worin

R⁵ einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellt, mit aliphatischen Diolen der Formel



worin

A die obengenannte Bedeutung hat, in Gegenwart stöchiometrischer Mengen organischer N-haltiger Basen. Die cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureester stellen teilweise neue Verbindungen dar.

DE 3502106 A1

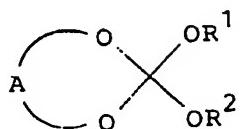
DE 3502106 A1

3502106

- 13 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureestern der Formel



5 worin

worin A für $-\overset{R^3}{\underset{1}{CH}}-\overset{R^4}{\underset{2}{CH}}-, -\overset{R^3}{\underset{1}{CH_2}}-\overset{R^4}{\underset{2}{C}}-\overset{R^4}{\underset{3}{CH_2}}-, -\overset{R^3}{\underset{1}{CH}}-\overset{R^4}{\underset{2}{CH_2}}-\overset{R^4}{\underset{3}{CH}}-, \text{ oder}$

$\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-}$ steht, wenn
 " "
 CH_2

R^1 und R^2 gemeinsam für $-CH(R^3)-CH(R^4)-$, $-CH_2-C(R^3)(R^4)-CH_2-$,

-CH-CH₂-CH- oder -CH₂-C(CH₂)₂- stehen,

10

oder
 für $\text{R}^3 \text{R}^4$
 ---CH---CH--- , $\text{---CH}_2\text{---C}(\text{---R}^3)\text{---CH}_2\text{---}$, $\text{---CH---CH}_2\text{---C}(\text{---R}^4)\text{---CH---}$,

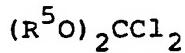
$-\text{CH}_2-\underset{\substack{\text{CH}_2 \\ \parallel}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_4-$
steht, wenn

Le A 23 525

R¹ und R² einen Phenylrest, der unsubstituiert oder
gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-,
Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4
C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis
5 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist,
darstellen,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten
oder gemeinsam für -(CH₂)_m mit m = 2, 3, 4,
10 5 stehen,

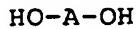
dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlormethanderivate
der Formel



worin

R⁵ einen Phenylrest, der unsubstituiert oder ge-
gebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-,
Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4
C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis
4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist,
20 darstellt,

mit aliphatischen Diolen der Formel



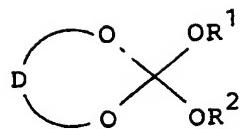
worin

A die obengenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart stöchiometrischer Mengen organischer
N-haltiger Basen umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als organische N-haltige Basen Pyridin,
Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Pyrimidin,
N-Methylimidazol, Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-
(2,2,2)-octan, 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-en,
1,5-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en und N,N'-Di-
methylpiperazin einsetzt.
10
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen
von 0 bis 60°C durchführt.
15
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von
inerten, organischen Lösungsmitteln durchführt.
20
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als inerte organische Lösungs-
mittel Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylen-
chlorid, Chlorbenzol, Diethylether, Tetrahydro-
furan und/oder Anisol einsetzt.
25
6. Neue, cyclische Orthokohlensäureester der
Formel

- 16 -



worin

D für $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH-CH- \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH_2-C-CH_2- \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH-CH_2-CH- \end{math>$

$\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ -CH_2-C-CH_2- \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ -CH_2-CH=CH-CH_2- \end{matrix}$ oder $-(CH_2)_4-$

steht,

5

R¹ und R² einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellen,

10

und

15

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam für $-(CH_2)_m-$ mit m = 2, 3, 4, 5 stehen.

3502106

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Bg/by-c 22.01.85

Verfahren zur Herstellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureestern sowie neue cyclische Orthokohlen-säureester

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureestern sowie neue cyclische Orthokohlensäureester.

Obwohl cyclische, aliphatische Orthokohlensäureester,
5 insbesondere aliphatische Spiroorthocarbonate, eine interessante Stoffklasse darstellen, sind bisher nur fünf Herstellungsmethoden für die Spiroorthocarbonate bekannt geworden: Umsetzung von Di-thallium(I)-glykolaten mit CS₂ unter Abspaltung von Thalliumsulfid
10 (J. Org. Chem. 37, 4198 (1972)); Reaktion von O,O'-Bis/[tributylstannylyl]-Derivaten von Glykolen mit CS₂ unter Abspaltung von Bis(tributylzinn)sulfid (J. Org. Chem. 35, 2347 (1970)); Umsetzung von Alkandiyldioxydibutylstannanen mit CS₂ (J. Org. Chem. 36, 1176 (1971)); Umsetzung von Orthokohlensäureestern mit Diolen unter Abspaltung von Alkohol (DE-OS 3 225 818; Synthesis 1984, 837) und Umsetzung von Epoxiden mit cyclischen fünf- oder sechsgliedrigen Carbonaten in Anwesenheit von Bor-trifluoridetherat (DE-OS 3 406 049).

Le A 23 525

- Die zuerst genannten drei Verfahren verlaufen zwar mit recht guten Ausbeuten, jedoch muß mit teuren Metallorganika und toxischem CS_2 gearbeitet werden. Bei den letztgenannten Verfahren wird das teure Tetraalkoxymethan als 5 Ausgangsmaterial verwendet und die Abtrennung des Produkts vom neutralisierten Katalysator ist nicht unproblematisch und anscheinend Ausbeute bestimmt; die katalysierte Addition von Epoxiden an das Carbonat verläuft nur in sehr schlechten Ausbeuten.
- 10 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureestern der Formel



worin

A für $-\text{CH}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}}}-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$, $-\text{CH}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}_2}}-\text{CH}-$, oder
 $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$ steht, wenn
 $\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}_2}}$ gemeinsam für $-\text{CH}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}}}-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$,
 $-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$ stehen,

oder

A für $-\text{CH}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}}}-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$, $-\text{CH}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{CH}_2}}-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}(\text{CH}_2)-$

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_4-$ steht, wenn

R¹ und R² einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Tri-fluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellen,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam für $-(\text{CH}_2)_m-$ mit m = 2, 3, 4, 5 stehen,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Dichlormethanderivate der Formel



worin

R⁵ einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, einen Nitro-, Tri-fluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellt,

mit aliphatischen Diolen der Formel

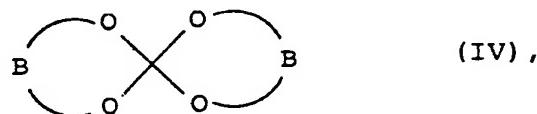


worin

A die obengenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart stöchiometrischer Mengen organischer N-haltiger Basen umsetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung von aliphatischen Spiroorthocarbonaten. Zur Herstellung von aliphatischen Spiroorthocarbonaten der Formel



10 worin

B für $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH_2 & -C & -CH_2 - \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -CH & -CH_2 & -CH & - \end{matrix}$ oder

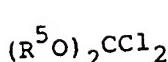
$\begin{matrix} & & \\ -CH_2 & -C & -CH_2 - \\ & " & \\ & CH_2 & \end{matrix}$ steht und

15 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam für $-(CH_2)_m-$ mit $m = 2, 3, 4, 5$ stehen,

setzt man Dichlormethanderivate der Formel

3502106

- 8 -

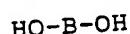


(II),

worin

5 R^5 einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluor-methyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellt,

mit aliphatischen Diolen der Formel



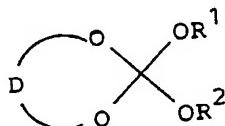
(V),

10 worin

B die obengenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart stöchiometrischer Mengen N-haltiger Basen, die den Stickstoff als Teil eines aromatischen Systems enthalten, um.

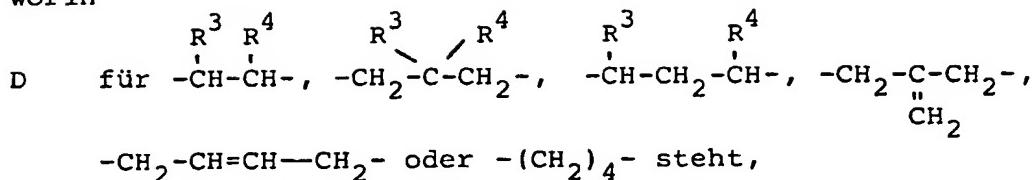
15 Weiterhin eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von neuen, cyclischen Orthokohlensäure-estern der Formel



(VI),

Le A 23 525

worin



R¹ und R² einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellen,

und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam für -(CH₂)_m- mit m = 2, 3, 4, 5 stehen.

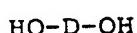
Zur Herstellung der neuen, cyclischen Orthokohlensäure-ester der Formel (VI), setzt man Dichlormethanderivate der allgemeinen Formel



worin

R⁵ einen Phenylrest, der unsubstituiert oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituiert ist, darstellt,

mit aliphatischen Diolen der Formel



(VII),

worin

D die obengenannte Bedeutung hat,

- 5 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an aliphatischen
tertiären Aminen um.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel (II) seien bei-
spielsweise genannt: im Aromaten substituierte Diaryloxy-
methandichloride, wie Bis-(2,5-dichlorphenoxy)-methandi-
chlorid, Bis-(4-chlorphenoxy)-methandichlorid, Bis-(4-
nitrophenoxy)-methandichlorid, Bis-(3-nitrophenoxy)-
methandichlorid, Bis-(3-methylphenoxy)-methandichlorid
und Bis-(4-methylphenoxy)-methandichlorid und der un-
substituierte Grundkörper, das Diphenoxymethandichlorid.
10 Besonders bevorzugt wird das Diphenoxymethandichlorid
15 eingesetzt (II, R⁵ = C₆H₅).

Als aliphatische Diole der Formel (III), die zur Her-
stellung von cyclischen, aliphatischen Orthokohlen-
säureestern der allgemeinen Formel (I) eingesetzt wer-
den können, seien beispielsweise genannt: Glykol,
20 Propandiol-1,2, Butandiol-2,3, Propandiol-1,3, 2-Phe-
nylpropandiol-1,3, 1,1-Cyclohexandimethanol, 2,2-Di-
methylpropandiol-1,3, Butandiol-1,3, Pentandiol-2,4,
2-Butendiol-1,4 und Butandiol-1,4; besonders be-

vorzugt sind Glykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3,
2-Methylenpropandiol-1,3, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3,
2-Butendiol-1,4 und Butandiol-1,4. Die Diole werden in
stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß (etwa 10 bis
5 100 %iger Überschuß) eingesetzt; bevorzugt ist die Ver-
wendung in stöchiometrischen Mengen.

Im Falle der Herstellung von aliphatischen Spirocarbo-
naten der Formel (IV) wird die bei der Umsetzung mit
dem Dichlormethanderivat (II) entstehende Salzsäure
10 mit N-haltigen Basen gebunden, die den Stickstoff als
Teil eines aromatischen Systems enthalten. Beispiels-
weise können hierzu verwendet werden: Pyridin, das ge-
gebenenfalls auch ein- oder mehrfach durch Chlor, Brom,
15 eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen oder eine Carbalkoxygruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, Chinolin,
Isochinolin, Chinazolin, Pyrimidin und N-Alkylimidazol,
wie N-Methylimidazol. Die N-haltigen Basen werden in
20 stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß (etwa 10 bis
100 %iger Überschuß) eingesetzt, bevorzugt ist ein Ein-
satz von stöchiometrischen Mengen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung von Dichlormethanderivaten
der allgemeinen Formel (II) mit den Diolen der allgemeinen
Formel (V) wird bevorzugt in inerten Lösungsmitteln durch-
25 geführt. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind beispiels-
weise Aromaten, wie Toluol und/oder Xylol, halogenierte
Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Ethylenchlorid
und/oder Chlorbenzol oder Ether, wie Diethylether, Tetra-
hydrofuran und/oder Anisol.

- 8 -
13

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der cyclischen, aliphatischen Orthokohlensäureester der Formel (I) wird im allgemeinen bei Temperaturen von etwa 0 bis 60°C, bevorzugt 10 bis 40°C, durchgeführt.

- 5 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von cyclischen aliphatischen Orthokohlensäureestern insbesondere zur Herstellung von aliphatischen Spiroorthocarbonaten der Formel (IV), kann beispielsweise so erfolgen, daß das entstandene Hydrochlorid (sofern es im gewählten Lösungsmittel unlöslich ist) abfiltriert oder wäßrig extraktiv entfernt wird. Das entstandene Phenol kann extraktiv durch Schütteln mit halbkonzentrierter oder verdünnter wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung oder destillativ 10 nach Entfernung des verwendeten Lösungsmittels abgetrennt werden.
- 15

Der nach Entfernung des Hydrochlorids, Phenols und Lösungsmittels verbleibende Rückstand enthält das gewünschte Produkt; dieses kann entweder destillativ 20 oder durch Kristallisation aus einem geeigneten inerten Lösungsmittel isoliert werden. Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Ester wie Ethylacetat oder Alkohole wie Methanol und/oder Ethanol.

- 25 Im Falle der Herstellung der neuen cyclischen Orthokohlensäureester der Formel (VI) wird die bei der Um-

setzung von Diolen der Formel (VII) mit dem Dichlor-methanderivat (II) entstehende Salzsäure mit einem tertiären aliphatischen Amin gebunden. Beispielsweise können hierzu eingesetzt werden: Triethylamin, 1,4-5 Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-en, 1,5-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en und N,N'-Dimethylpiperazin; besonders bevorzugt ist Triethylamin. Die tertiären Amine werden üblicherweise in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß 10 (etwa 10 bis 100 % Überschuß) eingesetzt; bevorzugt ist der Einsatz von stöchiometrischen Mengen.

Im Falle der Herstellung von neuen cyclischen Orthokohlensäureestern der Formel (VI) mit D = $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ und $-(\text{CH}_2)_4-$ können auch die zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) aus Diolen der Formel (V) eingesetzten Basen als Fänger für Chlorwasserstoff eingesetzt werden.

Aus den neuen, cyclischen Orthokohlensäureestern der Formel (VI) können im Sinne von US 4 070 347 und 20 US 4 079 038 Kunststoffe und Überzüge, die auch zur Freisetzung von Wirkstoffen geeignet sind, hergestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen.

3502106

- 11 -
15

Beispiele 1 bis 5 (allgemeine Herstellungsvorschrift für
Spiroorthocarbonate der Formel (IV))

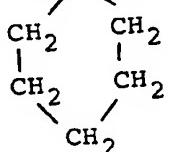
5 0,1 Mol Dichlordiphenoxymethan (II, $R^5 = C_6H_5$) wurden in
50 ml Dichlormethan gelöst und unter Röhren in ein Ge-
misch von 0,2 Mol Diol der allgemeinen Formel (V) und
10 0,2 Mol Pyridin in 50 ml Dichlormethan bei 20 bis 25°C
(Kühlung mit Eiswasser) eingetropft. Nach einstündigem
Röhren bei 20°C wurde die organische Phase nacheinander
einmal mit 50 ml Wasser, einmal mit 40 ml halbkonzen-
trierter wässriger Natriumhydroxid-Lösung und zweimal
15 mit je 50 ml Wasser extrahiert. Nach Trocknen über
 Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum
entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat umkristalli-
siert.

15 1. Produkt: IV, $B = -(CH_2)_3^-$, Ausbeute: 90 %

2. Produkt: IV, $B = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2^-$, Ausbeute: 90 %

3. Produkt: IV, $B = -CH_2-\overset{\text{CH}_2}{C}-CH_2^-$, Ausbeute: 85 %

4. Produkt: IV, $B = -CH_2-\overset{\text{CH}_2}{C}-CH_2-$, Ausbeute: 90 %



5. Produkt: IV, $B = -CH_2-CH_2^-$, Ausbeute: 75 %

Die Produkte aus den Beispielen 1 bis 5 stimmen in ihren physikalischen Daten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Beispiele 6 bis 9

- 5 0,12 Mol Diol der allgemeinen Formel (VII) und 0,1 Mol Triethylamin wurden in 50 ml Dichlormethan vorgelegt, eine Lösung von 0,1 Mol Dichlordiphenoxymethan (II, $R^5 = C_6H_5$) in 50 ml Dichlormethan wurde unter Röhren bei 18 bis 20°C zugetropft. 2 Stunden Nachreaktion bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde zweimal mit je 50 ml Wasser extrahiert, die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wurde aus Ethylacetat oder Methanol umkristallisiert.
- 15 6. Produkt: VI, D = $-(CH_2)_3-$, R^1 , $R^2 = C_6H_5$;
Fp. 96-97°C, Ausbeute: 95 %
7. Produkt: VI, D = $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, R^1 , $R^2 = C_6H_5$; Fp. 99-100°C, Ausbeute: 95 %
8. Als Base wurde Pyridin für Triethylamin verwendet.
20 Produkt: VI, D = $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, R^1 , $R^2 = C_6H_5$;
Fp. 71-72°C, Ausbeute: 95 %
9. Als Base wurde Pyridin für Triethylamin verwendet.
Produkt: VI, D = $-(CH_2)_4-$, R^1 , $R^2 = C_6H_5$; Fp. 82-84°C,
Ausbeute: 95 %.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (SPT0)